

2 Theorie

2.1 Polymermembranen

2.1.1 Allgemeines

Eine Membran ist eine Zwischenphase zwischen zwei benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phasen, die unterschiedliche Konzentrationen an gelösten Stoffen enthalten. Membranen können fest oder flüssig und in ihrer Beschaffenheit heterogen oder homogen vorliegen. Aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Phasen findet eine Permeation der Stoffe durch die Membran statt. Unterscheiden sich die Permeationszeiten der Stoffe voneinander, kann die Membran als selektive Stoffbarriere wirken. Hierbei kann der abgetrennte Stoff im Permeat oder im Retentat vorliegen. Abb. 2.1 gibt einen allgemeinen Überblick über Materialien, Morphologie und Herstellung von Membranen.

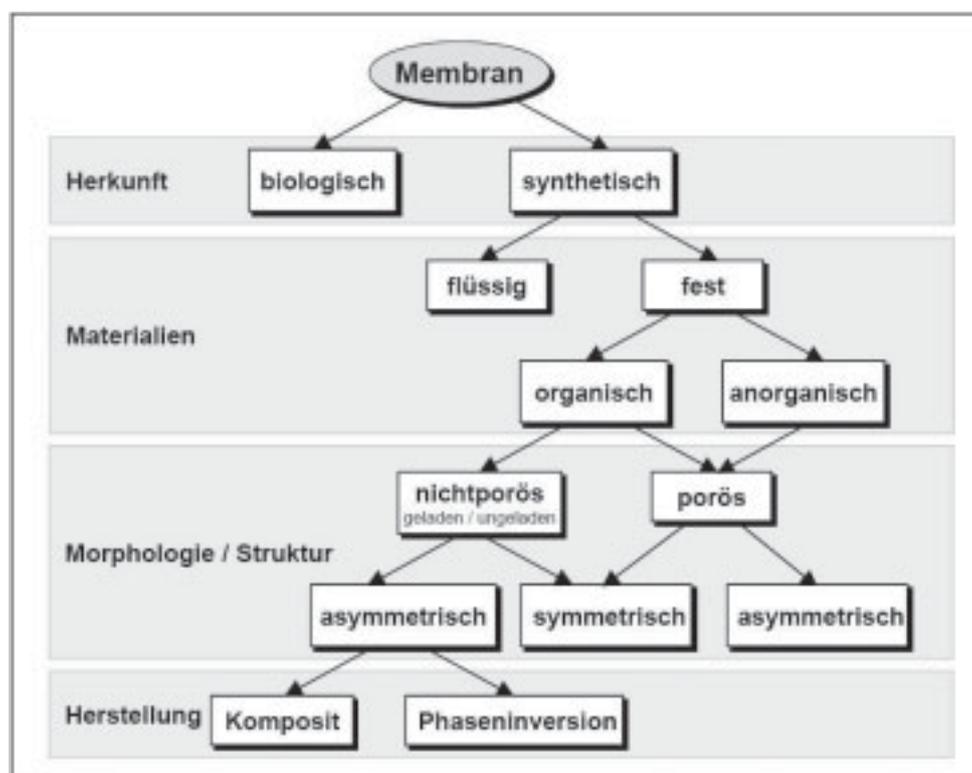


Abbildung 2.1: Übersicht über Membranen (nach [21]).

Für industrielle Prozesse werden zumeist synthetische, feste, organische oder anorganische Membranen verwendet, die jeweils porös und nicht-porös bzw. symmetrisch und asymmetrisch vorliegen.

Wichtige Membraneigenschaften für eine selektive Stofftrennung sind die Porengröße und die Dicke der Trennschicht. Durch die geringe Dicke der Trennschicht weisen asymmetrische

Membranen einen hohen Fluss auf. Die Herstellung dieser Membranen erfolgt zum Einen durch den in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Phaseninversionsprozess. Durch thermische bzw. isotherme Prozessführung können Membranen mit einer symmetrischen bzw. asymmetrischen Porenverteilung hergestellt werden. Abb. 2.2 zeigt eine symmetrische Polyethylterephthalatmembran (links) und eine asymmetrische Polyacrylnitrilmembran (rechts).

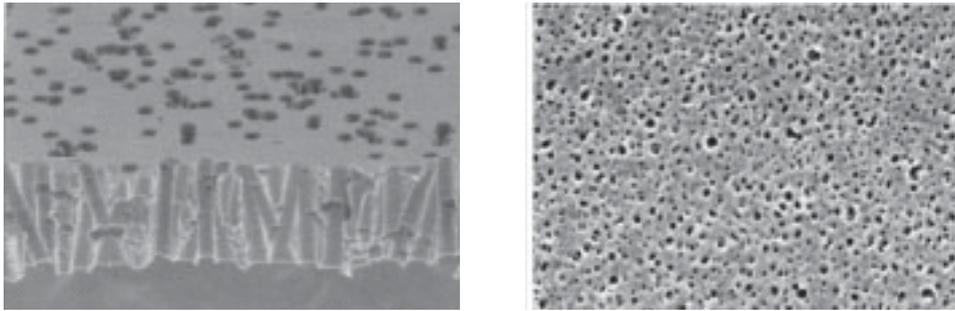


Abbildung 2.2: REM-Aufnahmen einer symmetrischen Polyethylterephthalatmembran (links) und einer asymmetrischen Polyacrylnitrilmembran (rechts) (nach [22]).

Zum Anderen ist die Herstellung von sogenannten 'Kompositmembranen' möglich. Diese Membranen bestehen aus einer porösen Stützschrift und einer darauf aufgebrachtten dünnen, nicht-porösen aktiven Schicht. Abb. 2.3 zeigt die schematische Darstellung einer Kompositmembran.



Abbildung 2.3: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine Kompositmembran bestehend aus einer dünnen Polyelektrolyttrennschicht auf einer PAN/PET-Stützmembran (nach [23]).

Dadurch, dass Kompositmembranen aus mindestens zwei Materialien bestehen, können die Membraneigenschaften besser variiert und an die Anwendung angepasst werden.

2.1.2 Phaseninversionsprozess

Der Phaseninversionsprozess beruht auf einer induzierten Phasentrennung in der ursprünglich homogenen Polymerlösung. Diese Phasentrennung kann durch einen Temperaturwechsel (thermischer Prozess) oder durch eine isotherme Phaseninversion (durch den sogenannten 'Nass-Prozess') erfolgen [22]. Industriell wird meist aufgrund der besseren Wirtschaftlichkeit der 'Nass-Prozess' verwendet. Hierbei wird die Polymerlösung zu einem dünnen Film ausgestrichen und dieser anschließend in ein Nicht-Lösungsmittel getaucht. Der Austausch des Lösungsmittels durch ein Nichtlösungsmittel (industriell meist Wasser) induziert eine Phasentrennung in eine polymerreiche und eine polymerarme Phase. Die polymerreiche Phase bildet die poröse Membranmatrix, die polymerarme Phase die Poren. Die durch den 'Nass-Prozess' hergestellten Polymermembranen weisen fast immer eine asymmetrische Struktur auf. Die Porenstruktur der Polymermembranen kann u.a. durch die Wahl des Lösemittels [24], durch die Konzentration und Viskosität der Polymerlösung [25]-[28] und durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Nicht-Lösemittels in die sich bildende polymerarme Phase [27],[29] beeinflusst werden.

Mit dem thermischen Prozess hingegen wird meist eine isotrope Membranstruktur erzielt. Bei der thermisch induzierten Phasenseparation (TIPS) liegt das niedermolekulare, organische Lösungsmittel bei einer hohen Temperatur und das Nicht-Lösungsmittel bei einer niedrigeren Temperatur vor. Der TIPS-Prozess ist vor allem für schwerlösliche Polymere interessant.

2.1.3 Trennmodelle

Der Stofftransport durch Membranen erfolgt aufgrund eines Druck- oder Konzentrationsgradienten. In der Theorie werden zwei Modelle für den Stofftransport in Membranen verwendet. Das 'Porenmodell' beschreibt den Stofftransport als einen größenselektiven Transport, das 'Lösungsdiffusionsmodell' einen selektiven Transport durch eine unterschiedliche Löslichkeit und ein unterschiedliches Diffusionsverhalten der Stoffe. Bei der Einteilung in Poren- und Lösungsdiffusionsmembranen handelt es sich jedoch nur um idealisierte Modelle. In der Praxis können beide Transportmechanismen parallel vorliegen.

Porenmodell

Beim Porenmodell betrachtet man eine Membran mit zylindrischen Poren, die einen einheitlichen Porendurchmesser besitzt [30]. Der Stofftransport findet ausschließlich über die Konvektion der gelösten Teilchen durch die Poren statt. Dem Modell liegen folgende Annahmen zu Grunde: Die Lösung ist stark verdünnt, und die gelösten Teilchen können sich unabhängig voneinander bewegen. Der Gesamtvolumenfluss N_v durch die Membran kann mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gl. (2.1)) beschrieben werden [31].

$$N_v = \frac{Gr^2\epsilon}{8\mu l} \Delta p \quad (2.1)$$

G ist ein geometrischer Faktor, μ die Viskosität der Lösung, l die Länge der Membran und Δp die Differenz zwischen angelegtem und osmotischem Druck. ϵ ist die Porosität der Membran, die sich aus dem Quotient von Porenvolumen und Gesamtvolumen ergibt. Der geometrische Faktor ist abhängig vom Grad der Porosität, der Porengrößenverteilung, der Anisotropie usw.

Die treibende Kraft des Stofftransports ist ein zur Permeatseite hin gerichteter Druck- oder Konzentrationsgradient. Abb. 2.4 zeigt eine schematische Darstellung des Porenmodells:

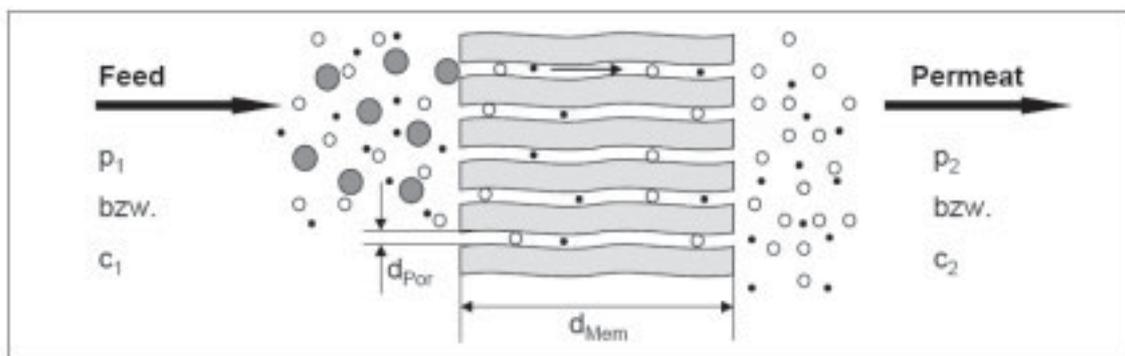


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Porenmodells (aus [21]).

Die einfachste Trennung beruht auf dem Siebeffekt. Dieser tritt sehr deutlich auf, wenn der Durchmesser der Teilchen viel größer ist als der Porendurchmesser. In diesem Fall kann nur das Lösungsmittel die Membran passieren. Liegen Poren- und Teilchendurchmesser in einem ähnlichen Bereich, erfolgt die Trennung durch die Porengrößenverteilung der Membran, sodass einige Teilchen zurückgehalten werden und andere die Membran passieren können. Die Selektivität der Porenmembranen wird somit nahezu ausschließlich über die Porosität der Membran definiert.

Lösungs-Diffusions-Modell

Das Lösungs-Diffusions-Modell betrachtet nicht-poröse, homogene Membranen. Die Membran wird in diesem Modell als eine reale Flüssigkeit angesehen, in der die Teilchen gelöst werden können.

Der Stofftransport findet ausschließlich über die Diffusion der Teilchen durch die Membran statt, und die Triebkraft ist ein Gradient des chemischen Potentials. Im Falle eines idealen Systems lässt sich die Diffusion mit dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. (2.2)) beschreiben [32]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.2)$$

D_i ist der Diffusionskoeffizient der Komponente i mit der Konzentration c_i und der zurückgelegten Strecke dx (\equiv Membrandicke).

Für nicht-ideale Lösungen wird der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig. Durch Einbeziehung der Nernst-Einstein-Beziehung

$$D_i = RTB_i \quad (2.3)$$

mit der Beweglichkeit einer Teilchensorte B_i ergibt sich aus Gl. (2.2) das erweiterte Ficksche Gesetz:

$$J_i = -c_i \frac{D_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.4)$$

Gl. (2.4) stellt die allgemeine Transportgleichung nach dem Lösungs-Diffusions-Modell für eine Komponente i im eindimensionalen Fall dar. Demnach ist der Fluss durch eine Lösungs-Diffusionsmembran von der Konzentration und der Beweglichkeit der Teilchen sowie von der Triebkraft der Diffusion abhängig.

Der Stofftransport mittels des Lösungs-Diffusions-Modells wird in fünf Schritte eingeteilt [33],[34]: Im ersten Schritt werden die einzelnen Komponenten selektiv an der Membran sorbiert, um anschließend in der Membran gelöst zu werden. Nach der selektiven Diffusion durch die Membran treten die Komponenten auf der anderen Membranseite wieder aus und werden nicht-selektiv desorbiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion durch die Membran. Die Permeabilität P_i einer Lösungs-Diffusions-Membran hängt somit von der Löslichkeit S_i und der Diffusionsgeschwindigkeit D_i einer Komponente i ab:

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (2.5)$$

2.1.4 Membranprozesse

Membrantrennprozesse stellen eine kostengünstige und ökonomische Alternative zu den klassischen Trennverfahren wie z.B. der Destillation dar. Sie sind sehr material- und umweltschonend, da die einzelnen Komponenten, ohne sie chemisch oder thermisch verändern zu müssen, rein physikalisch getrennt werden.

Die für die Trennprozesse wichtigsten Membraneigenschaften sind die Selektivität, der Fluss durch die Membran und die Effizienz, die sich aus dem Produkt von Selektivität und Fluss ergibt. Für einige technische Anwendungen wie der Nanofiltration oder Reversosmose ist neben dem Fluss zusätzlich der Rückhalt einer Komponente i an der Membran wichtig. Der Fluss J_{ges} , die Selektivität S_{ij} und der Rückhalt R_i sind wie folgt definiert:

$$J_{ges} = J_i + J_j \quad (2.6)$$

$$S_{ij} = \frac{x_{iP}/x_{jP}}{x_{iF}/x_{jF}} \quad (2.7)$$

$$R_i = 1 - \frac{w_{ip}}{w_{iF}} \quad (2.8)$$

Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht über einige gängige industrielle Membranverfahren.

Tabelle 2.1: Membranverfahren und Materialien nach [35].

Verfahren	Membrantyp	Triebkraft	Anwendung
Mikrofiltration	Symmetrisch/asymmetrisch mikroporös	Δp <5 bar	Sterilfiltration
Ultrafiltration	Asymmetrisch mikroporös	Δp <10 bar	Abtrennung makromol. Lösungen
Nanofiltration	Asymmetrisch	Δp <30 bar	Abtrennung von Ionen u. kleinen org. Molekülen
Reversosomose	Asymmetrisch, Komposit	Δp <100 bar	Abtrennung von Ionen und Mikromolekülen
Gaspermeation	Asymmetrisch, Komposit	Δp Δc	Trennung von Gasgemischen
Dialyse	Symmetrisch	Δc	Abtrennung von Ionen und Mikromolekülen aus makromol. Lösungen
Pervaporation	Asymmetrisch, Komposit	Δc Δp_i	Trennung von flüchtigen Flüssigkeiten
Elektrodialyse	Iontauscher, mikroporöse Polymere	E-Feld	Trennung von Ionen und nicht geladenen Molekülen

Die in dieser Arbeit verwendeten Membranprozesse Dialyse, Nanofiltration und Reversosomose werden im Folgenden näher erläutert.

Dialyse

Unter Dialyse versteht man die Wanderung eines gelösten Stoffes entlang eines Konzentrationsgradienten von der konzentrierteren Lösung durch eine Membran in die weniger konzentrierte Lösung. Die Dialyse wird zur Abtrennung von Ionen und kleinen ungeladenen Molekülen verwendet. Da die Dialyse ohne eine äußere Einwirkung wie z.B. das Anlegen eines Druckes nur durch Diffusion stattfindet, ist sie ein sehr material- und umweltschonendes Verfahren. Die Trennung gelöster Stoffe findet durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten statt.